Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Studien über die Rolle des Heteroringatoms in Pyronen und 1–Thiopyronen.

Auszug aus einer Schrift

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der

Hohen Philosophischen Fakultät der Schles. Friedrich Wilhelms-Universität zu Breslau

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von

Josef Pusch

aus Glatz.

Promotion: 13. Juli 1925.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU

Schlesische Buchdruckerei Vater & Blumberg, Breslau 3, Siebenhufenerstr. 11.

Referent: Prof. Dr. F. Arndt.

Rigorosum: 10. Juni 1925.

Einblicke in die Funktion des Heteroringatoms der Pyrone, Benzopyrone und ihrer weitgehend ähnlichen Ringschwefel-Isologen werden erhalten durch Vergleich der hydrierten und dehydrierten Thiopyronsysteme und der Sulfone von Beiden. Charakteristisch für die hydrierten Systeme ist die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure, die in der Thioreihe rot bis violett, in der Sauerstoffreihe gelb ist. Durch Darstellung und Analyse intensiv gefärbter Salze (6—Methylthiochromanon—perchlorat,—hexachlorostannat, Chromanon—hexachlorostannat) die bei Hydrolyse den unveränderten Ausgangsstoff zurückliefern, wurde diese Farberscheinung in der Benzoreihe als wahre Halochromie erwiesen und durch die „Ungesättigtheit" des nur mit zwei Koordinationsstellen im Ringe sitzenden Hetervatoms gedeutet. Auch nicht ringförmig gebundener Schwefel beiderseits in β—Stellung zur CO—Gruppe ruft Halochromie hervor, wie aus dem Verhalten des durch Kondensation von Dibenzalaceton mit p—Thiokresol dargestellten Ketons

$$CH_3 \cdot C_6 H_4 \cdot S \cdot CH\, CH_6 H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH\, (C_6 H_5) \cdot S - C_6 H_4 \cdot CH_3$$

hervorgeht. Jedoch besteht bei diesen kettenförmigen Verbindungen keine Neigung zur Bildung faßbarer Salze. —

Durch Dehydrierung von 2,6—Diphenylthiopyron mit Phosphorpentachlorid wurde 2,6 Diphenylthiopyron neben 2,6 Diphenyl — 3, — chlorthiopyron erhalten. Beides sind typische Pyrone: farblos, keine Ketonreaktionen, keine Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure. Mit Brom liefert Diphenylthiopyron ein rotes Dibromid, das beim Erhitzen das Brom unter Rückbildung des Thiopyrons abspaltet. Die langsam vertaufende Oxydation des Diphenylthiopyrons führt zu Dyphenylthio—pyron—sulfon. Dieses kann auch erhalten werden durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem bei der Bromierung des Diphenyl—thio—pyranon—sulfons entstehenden 2,6 Diphenyl—3,5—dibrom—thiopyranonsulfon. Dieses Sulfon des Diphenyl—thio—pyrons ist intensiv gelb gefärbt, gibt mit Schwefelsäure intensivste Halochromie, mit Hydroxylamin direkt ein Oxim und reagiert mit Halogen. Es verhält sich also in jeder Hinsicht als Diolefinketon, ebenso wie das gechlorte Sulfon. Dieser Unterschied zwischen Sulfonen und nicht oxydierten Thiopyronen wird dadurch gedeutet, daß der Ringschwefel in den Sulfonen nur zwei Koordinationsstellen für die Bindung im Ring frei hat, demnach die α—β Doppelbindungen dauernd erhalten bleiben, während in den Pyronen und 1—Thiopyronen die α—C—Atome ihre Bindungen an das

Heteroringatom die β—C—Atome an die beiden noch freien Koordinationsstellen des γ—Sauerstoffatoms senden. Aus dieser Theorie folgen zwangslos alle Eigenschaften der Pyrone und ihrer Thioderivate. —

Durch Methylierung von 6—Methyl—thiochromonol mit Dimethylsulfat erhält man den O—Methyläther. Bei der Spaltung des 2,2 Dichlor—thiochromonols mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht neben 4,4' Dimethylthioindigo 3 Methylthiosalicylsäure, die mit Dimethylsulfat einen S—Methyläther liefert. Bei Spaltung mit heißem Wasser erhält man neben 3—Methyl—thiosalicylsäure 5—Methylthionaphtenchinon.

Kondensation von Thiochromanonen oder Thiochromonolen zu indigoiden Farbstoffen gelang nicht. Mit Thionaphterchinonanil erfolgt keine Reaktion, mit Dibrom—oxy—thionaphten bildet sich Thioindigo neben Monobrom—thiochromanon bezw. —thiochromonol. Aus Dichlorthiochromonol und Oxythionaphten entsteht Thioindigo und Monochlorthiochromonol.

6—Methylthiochromanon—perchlorat, orangerote Blättchen; 6—Methyl—thiochromanon—hexachlorostannat, dunkelpurpurrote Kristalle; Addukt des Zinntetrachlorids an 6—Methylthiochromanon, gelbe Kristalle; Addukt an Chromanon, hellgelbe Kristalle; 4,6 Dimethyl—thiochroman—4—ol, F. P. 117°, weiße Rhomboeder: 4—Methyl—chroman—4—ol, weiße Rhomboeder, F. P. 107°; Kondensationsprodukt aus 1 Mol Dibenzalaceton und 2 Mol p—Thiokresol, weiße Nadeln, F. P. 102/3°; Kondensationsprodukt aus 1 Mol Dibenzalaceton und 1 Mol p—Thiokresol, weiße Nadeln, F. P. 127°; 2,6 Diphenyl—1—thio—γ—pyron, weiße Nadeln, F. P. 132/33°; 2,6 Diphenyl—3 chlor—1—thio—j—pyron weiße Nadeln, F. P. 119°, Diphenylthiopyrondibromid, feine rote Nadeln, F. P. 171°; Diphenyl—thiopyron—sulfon, gelbe Nadeln, F. P. 144/145°; Sulfon des 2,6 Diphenyl—3—chlor—thiopyrons, hellgelbe Nadeln, F. P. 163°; 2,6 Diphenyl,—3, 5—dibrom—thiopyranon—sulfon, feine weiße Nadeln, F. P. 233°, 2,6 Diphenyl—1,4—dithiopyron, rotbraune Blättchen mit grünem Glanz, F. P. 129°; 2,6 Diphenyl—3—chlor—1,4 dithio—pyron, dunkelrote Nadeln mit stahlblauem Glanz, F. P. 155°; α, α', α'', α'''—Tetraphenyl—dithio—γ, γ! dipyrylen, dunkle Nadeln mit grünem Glanz, F. P. 311°; Methyläther des 6—Methyl—thiochromonols, weiße Stäbchen, F. P. 107°; 3 Methylthiosalicylsäure, weiße verfilzte Nadeln, F. P. 224°; S—Methyläther der 3—Methylthiosalicylsäure, derbe weiße Nadeln, F. P. 132°; Monochlor thiochromonol, gelbbraune Nadeln, F. P. 175°.

Gedruckt mit Genehmigung der Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich Wilhelms-Universität zu Breslau.